

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ**

**AMTLICHE MATERIALPRÜFANSTALT FÜR DAS BAUWESEN**



**TU BRAUNSCHWEIG**

# **Chemischer Angriff auf Beton in einer Deponie-Sickerwasserkläranlage Folgerungen für die Bauausführung**

**Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben  
1996**

**Bericht erstattet von:**

**Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy  
Dipl. Min. F. Schmidt-Döhl**

**Gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen**

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Betonbauteile der Sickerwasserkläranlage der Hausmülldeponie Braunschweig-Watenbüttel wurden aufgrund des großen Ammoniumgehaltes des Sickerwassers (lösender Angriff auf Beton) vollständig mit HDPE-Folien ausgekleidet. Ziel dieses Forschungsprojektes war es, zu untersuchen, ob in Teilbereichen einer solchen Kläranlage auf den Oberflächenschutz der Betonbauteile verzichtet werden kann, der mit erheblichen Kosten verbunden ist.

Dazu wurden Betonproben aus einem Zement HOZ 35 L HS/NW/NA (CEM III/B 32,5-HS/NW/NA) mit einem Wasserzementwert von 0,45 hergestellt und in den Rohsickerwasserspeicher, die vorgeschaltete Denitrifikation, den Überlauf eines der Becken zur Nitrifikation, den Zwischenspeicher sowie zum Vergleich in Wasser eingelagert. Die maximale Einlagerungsdauer betrug 545 Tage.

Die Proben wurden zunächst auf makroskopisch sichtbare Veränderungen untersucht. Außerdem wurde die Würfeldruckfestigkeit, die offene Porosität, die Trockenrohdichte, die Dicke der nicht-alkalischen Randzone, die Chloridkonzentration sowie die Porenradienverteilung untersucht. Phasenanalytische Untersuchungen wurden mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie (DTA/TG) durchgeführt. Es zeigte sich, daß die eingelagerten Proben trotz des hohen Ammoniumgehaltes des Sickerwassers keinerlei Korrosionserscheinungen aufwiesen. Dieses Ergebnis ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den großen Hydrogencarbonatgehalt des Sickerwassers zurückzuführen.

Im Rahmen eines zeitlich parallel laufenden DFG-Forschungsvorhabens wurde das Problem auch mit einem rechnerischen Simulationsverfahren untersucht. Die Simulationsberechnungen zeigten das gleiche Ergebnis wie die experimentellen Untersuchungen und stützen die Aussage, daß die Hemmung des lösenden Angriffs auf den Hydrogencarbonatgehalt des Sickerwassers zurückzuführen ist.

Die Ammonium-Abbauleistung der Kläranlage läßt einen Verzicht auf einen Oberflächenschutz in den Becken zur Nitrifikation und den nachgeschalteten Bereichen zu. In den Becken in denen ein hoher Ammoniumgehalt vorliegt (Rohsickerwasserspeicher und vorgeschalteten Denitrifikation) sollte auch in Zukunft auf einen Oberflächenschutz nicht verzichtet werden, da ein gleichbleibend hoher Hydrogencarbonatgehalt im Sickerwasser über längere Zeiträume nicht garantiert werden kann. Eine kurzfristig erhöhte Ammoniumkonzentration in den ungeschützten Becken durch mögliche Betriebsstörungen kann im Hinblick auf den Korrosionsschutz des Betons ohne weiteres toleriert werden.

Es wird empfohlen, den Beton nach den Anforderungen der Umweltklasse 3 der DIN V ENV 206 /1/ zu konzipieren und ein Hochofenzement mit großem Hüttensandgehalt sowie auf der Innenseite der Becken ein Nennmaß der Betondeckung von 5 cm vorzusehen. Einleitungen saurer Medien in die Becken sind in ausreichender Entfernung von Betonbauteilen anzubringen.

## 1. EINLEITUNG

In den Jahren 1991 bis 1993 wurde in Braunschweig-Watenbüttel eine Kläranlage zur Reinigung der Sickerwässer der benachbarten Hausmülldeponie der Stadt Braunschweig erstellt. Die verschiedenen Becken dieser Kläranlage wurden in Stahlbeton ausgeführt. Das Sickerwasser der Deponie enthält neben anderen Bestandteilen gelöstes Ammonium, das betonkorrosiv wirkt. Die vorliegenden Konzentrationen führten dazu, daß sämtliche Betonbauteile dieser Anlage mit HDPE-Folien ausgekleidet wurden.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, am Beispiel dieser Deponie-Sickerwasserkläranlage zu untersuchen, ob in Teilbereichen einer solchen Anlage auf den Oberflächenschutz der Betonbauteile verzichtet werden kann. Dadurch können erhebliche Kosten eingespart werden (ca. 350,- DM/m<sup>2</sup>). Weiterhin zeigten sich bei einer Entleerung der Nitrifikationsbecken im Jahr 1995 großflächige Aufwölbungen der HDPE-Folie die auf eine Gasblasenbildung hindeuten, d.h. das Oberflächenschutzsystem selbst kann wieder zum Gegenstand eines Bauschadens werden.

Ein Argument für einen möglichen Verzicht auf einen zusätzlichen Schutz des Betons ist der Abbau des Ammoniumgehaltes im Laufe des Klärprozesses. Die vollständige Auskleidung einer solchen Anlage erscheint bei einer ausreichenden Ammonium-Abbauleistung nicht notwendig.

Weiterhin zeigten verschiedene Versuche, bei denen das Korrosionsverhalten von Beton u.a. in Ammoniumlösungen untersucht wurde, daß der lösende Angriff durch Ammonium auf qualitativ hochwertige Betone auch bei relativ großen Konzentrationen vergleichsweise gering ist /18,19,20,22/.

Bei diesen Versuchen wurden mehrere Betonrezepturen fünf Monate lang mit einer Lösung beaufschlagt, die 446 mg/l Ammonium enthielt /19/. Unter den getesteten Rezepturen befand sich auch diejenige, die beim Ausbau der kommunalen Kläranlage Braunschweig-Watenbüttel eingesetzt wurde. Es handelt sich also um Rezepturen, die praktikabel eingesetzt werden können. Die Abtragungsrate der Betonoberflächen betrug in fünf Monaten nur 0,02 Millimeter. Untersuchungen der Biegezugfestigkeit, der Sauerstoffpermeabilität und der Porenradienverteilung deuteten darauf hin, daß der lösende Angriff in diesen Versuchen auf den Oberflächenbereich der Proben beschränkt blieb. Eine Vergrößerung der Abtragungsgeschwindigkeit mit der Zeit ist nicht zu erwarten. Versuche, bei denen Betonproben mit einer Flüssigkeit, die 6036 mg/l Ammonium enthielt beaufschlagt wurden /20/, ergaben nach sechsmonatiger Einlagerungsdauer eine maximale Abtragungsrate von 0,8 Millimeter (35°C). Nach zwölfmonatiger Einlagerung konnte keine signifikant größere Abtragung festgestellt werden. Bei erniedrigter Temperatur (3,5°C) war die Schädigungstiefe erheblich kleiner.

Mit dem hier beschriebenen Forschungsprojekt sollte der chemische Angriff auf Beton in einer Deponie-Sickerwasserkläranlage praxisnah untersucht werden. Dazu wurden Betonproben in

mehrere Becken der Sickerwasserkläranlage Braunschweig-Watenbüttel eingehängt und nach verschiedenen Einlagerungsdauern auf ihren Korrosionszustand untersucht.

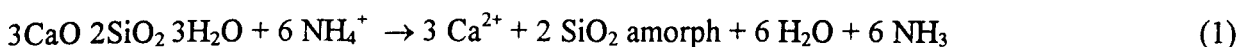
Zur Charakterisierung der Wässer in den einzelnen Becken konnten neben eigenen chemischen Untersuchungen, Analysen des Kläranlagenbetreibers und des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig verwendet werden. Beiden Institutionen sei an dieser Stelle für die Überlassung der entsprechenden Daten und die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung des Forschungsprojektes herzlich gedankt.

Zeitlich parallel zu diesem Forschungsprojekt wurde am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig ein Verfahren zur Simulation von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe entwickelt. Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Das Verfahren wurde anschließend zur Simulation des Korrosionsverhaltens der eingelagerten Betonproben verwendet. Außerdem wurden im Rahmen des DFG-Forschungsvorhabens auch Proben eines Zementmörtels in Becken der Sickerwasserkläranlage eingelagert. Da die Ergebnisse dieser Arbeiten für die Interpretation des Korrosionsverhaltens in der Sickerwasserkläranlage von Bedeutung sind, werden sie in diesem Bericht ebenfalls kurz erläutert.

## 2. LÖSENDER ANGRIFF AUF BETON DURCH AMMONIUMHALTIGE WÄSSER

Der chemische Angriff auf Beton durch Ammonium wird u.a. in den Arbeiten /8,9,10,12,13,14, 23,24,25/ behandelt. Ammonium bewirkt einen lösenden Angriff auf Beton. Dabei werden einzelne Phasen des Bindemittels in der Porenlösung bzw. in der angrenzenden mobilen Phase gelöst und weggeführt. Die Lösungsprozesse führen zu einer Vergrößerung der Porosität, zu einer verminderten Tragfähigkeit und eventuell zu einem Oberflächenabtrag des Bauteils. Liegt das Ammonium in Form von Ammoniumsulfat vor, ist eine Kombination aus lösendem und treibendem Angriff möglich. Wie bei allen chemischen Reaktionen ist die Geschwindigkeit des Ammoniumangriffs stark temperaturabhängig.

Die betonkorrosive Wirkung des Ammoniumions beruht darauf, daß entsprechende Lösungen bei hohen pH-Werten Ammoniak freisetzen. Das dabei freiwerdende  $\text{H}^+$ -Ion steht für Säure-Base-Reaktionen mit den Zementsteinphasen zur Verfügung. Der Ammoniumangriff zeigt deshalb ein ähnliches Erscheinungsbild wie der Säureangriff auf Beton. Die Reaktionsgleichung 1 zeigt als Beispiel die Reaktion von gelöstem Ammonium mit der C-S-H-Phase, der festigkeitsbildenden Phase eines normalen Zementsteins (angenommen als  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ).



Da das Ammoniak durch das Porensystem entweichen kann, entsteht anders als bei manchen Arten lösenden Angriffs bei dieser Reaktion kein "porenverstopfendes" Produkt, das zur Verlangsamung des Angriffs beiträgt. Ob bei dem Korrosionsvorgang jedoch leicht- oder schwerlösliche Calciumverbindungen entstehen, hängt von dem beteiligten Anion ab. Als Endprodukt der Zersetzung der C-S-H-Phase des Zementsteins bleibt wie beim Säureangriff amorphes  $\text{SiO}_2$  zurück.

Oftmals ist die Korrosion von Beton in ammoniumhaltigen Wässern am stärksten oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Vermutlich ist diese Beobachtung darauf zurückzuführen, daß in diesem Bereich durch kapillare Saugwirkung einerseits korrosive Flüssigkeit vorhanden ist, andererseits aber durch das nach oben offene Porensystem das entstehende Ammoniakgas leicht entweichen kann.

Nach DIN 4030 /4/ ist bei Ammoniumkonzentrationen zwischen 15 und 30 mg/l  $\text{NH}_4^+$  von einem schwachen chemischen Angriff, bei Konzentrationen zwischen 30 und 60 mg/l von einem starken chemischen Angriff und bei Konzentrationen größer 60 mg/l von einem sehr starken chemischen Angriff auszugehen (15, 30 und 60 mg  $\text{NH}_4^+$  entsprechen 11,6, 23,3 bzw. 46,6 mg/l  $\text{NH}_4^+$  N). Diesen Angriffsgraden sind die Umweltklassen 5a, 5b und 5c (schwacher, mäßiger und starker chemischer Angriff) der DIN V ENV 206 /1/ zuzuordnen. Die sich daraus ergebenden Betonzusammensetzungen und -eigenschaften sind entsprechend DIN 1045 /3/ bzw. DIN V ENV 206 /1/ festzulegen. Bei sehr starkem chemischen Angriff nach DIN 4030 bzw. Umweltklasse 5c nach DIN V ENV 206 muß der Beton zusätzlich "durch Beschichtungen vor direkter Berührung mit dem angreifenden Medium geschützt werden, ausgenommen in den Fällen, in denen ein derartiger Schutz nicht für erforderlich gehalten wird" /1/.

### **3. AUFBAU DER DEPONIE-SICKERWASSERKLÄRANLAGE BRAUNSCHWEIG-WATENBÜTTEL**

Einen Überblick über den Aufbau der Sickerwasserkläranlage Braunschweig-Watenbüttel gibt das in Abb. 1 dargestellte Blockschema. Die Kläranlage ist mit einem Rohsickerwasserspeicher, einer vorgeschalteten Denitrifikation, zwei Becken zur Nitrifikation, einer intermittierenden Denitrifikation, zwei Nachklärbecken, einem Zwischenspeicher sowie weiteren Bauwerken und Anlagen ausgestattet. Die genannten Becken stellen die wesentlichen Betonbauwerke dar. Es handelt sich um Rundbecken mit einem Fassungsvermögen bis zu 1850 m<sup>3</sup>. Sie sind mit einer Mittelstütze, einer Stahlbetonbrücke und einer Bedachung aus Kunststoffsegmenten ausgestattet. Die Überdachung führt zu hohen relativen Luftfeuchten innerhalb der Becken bei nur langsamen Temperaturveränderungen. Im Rohsickerwasser- und im Zwischenspeicher liegen wechselnde Wasserstände vor. In den anderen Becken sind die Wasserstände nahezu konstant.

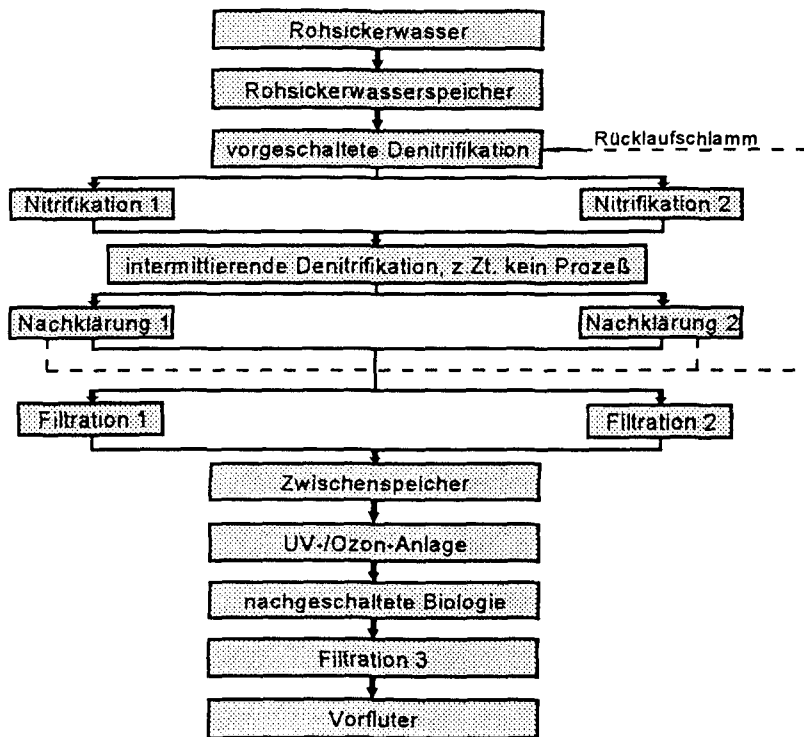


Abb. 1: Blockschema der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig-Watenbüttel. Umgezeichnet nach einer Vorlage des Kläranlagenbetreibers.

In den Becken zur Nitrifikation wird das Ammonium zu Nitrat abgebaut. In der vorgeschalteten Denitrifikation wird das im Rücklaufschlamm der Nachklärbecken enthaltene Nitrat zu  $N_2$  umgesetzt /17/. Wird dieser Prozeß gestört, sind kurzzeitig hohe Nitratkonzentrationen in der vorgeschalteten Denitrifikation möglich. Die intermittierende Denitrifikation ist z.Zt. ohne Funktion.

#### 4. CHARAKTERISIERUNG DES SICKERWASSERS IN DEN EINZELNEN BEREICHEN DER KLÄRANLAGE

Tab. 1 zeigt die mittleren Konzentrationen des Sickerwassers in den einzelnen Teilen der Kläranlage. Dargestellt sind die wesentlichen anorganischen Hauptbestandteile. Der pH-Wert und die Konzentrationen von  $NH_4^+$  (außer in der vorgeschalteten Denitrifikation),  $NO_3^-$ , und  $Cl^-$  beruhen auf den laufenden Betreiberanalysen von April 1994 bis Oktober 1995. Die Konzentrationen von  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $NH_4^+$  (nur in der vorgeschalteten Denitrifikation) beruhen auf Daten des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig während des Zeitraums von 1985 bis 1992. Sie wurden in einer Versuchskläranlage ermittelt, die mit dem Sickerwasser (nur Schüttfelder I + II, heutige Kläranlage: Schüttfelder I, II und III) der Deponie Braunschweig betrieben wurde.

Tab. 1: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung des Wassers in einzelnen Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig. Eingeklammerte Werte wurden von einer Meßstelle auf andere Becken der Anlage übertragen.

	Rohsickerwasserspeicher	vorgeschaltete Denitrifikation	Nitrifikation Becken 2	Zwischenspeicher
pH	8,17	<8,17	6,8	7,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> N mg/l	911,97	445	<1,0	(<1,0)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N mg/l	26,2	<1,0	(292)	292
Cl <sup>-</sup> mg/l	(1779)	(1779)	(1779)	1779
Na <sup>+</sup> mg/l	1787	(1787)	(1787)	(1787)
K <sup>+</sup> mg/l	1349	(1349)	(1349)	(1349)
Mg <sup>2+</sup> mg/l	135	(135)	(135)	(135)
Ca <sup>2+</sup> mg/l	121	(121)	(121)	(121)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	8495	4811	(1080)	1080
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	140	(140)	(140)	(140)

Tab. 2 zeigt einige im Hinblick auf den chemischen Angriff interessante Extremwerte der chemischen Zusammensetzung der Wässer in den einzelnen Becken.

Tab. 2: Gemessene Extremwerte der Konzentrationen des Wassers in einzelnen Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig.

	Rohsickerwasserspeicher	vorgeschaltete Denitrifikation	Nitrifikation Becken 2	Zwischenspeicher
pH (Min.)	7,0		6,0	6,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Max.) N mg/l	1860		17,8	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Max.) N mg/l				1630
Cl <sup>-</sup> (Max.) mg/l				2720
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Min.) mg/l	4787	2218		122 (Ablauf)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Max.) mg/l	934			851 (Ablauf)

Die Meßprotokolle des Kläranlagenbetreibers beinhalten zwei Chloridanalysen, deren Ergebnisse (4680 und 10500 mg/l) sich deutlich von allen anderen Werten unterscheiden. Mit großer Wahr-

scheinlichkeit handelt es sich hier um Meß- oder Schreibfehler, da aufgrund der großen Aufenthaltszeiten des Sickerwassers in der Kläranlage keine sprunghaften Konzentrationsveränderungen auftreten können. Für die Korrosionsgefährdung des Betons sind diese Einzelwerte in jedem Fall ohne Belang.

Analysen weiterer betonangreifender Stoffe liegen für Mangan und Zink vor, die als austauschfähige Kationen einen lösenden Angriff hervorrufen können. Deren Konzentrationen liegen im Bereich von Mikrogramm/Liter bis zu wenigen Milligramm/Liter. Im Hinblick auf betonkorrosive Prozesse sind sie nicht relevant.

Eigene Analysen wurden im Hinblick auf die Konzentrationen von kalklösender Kohlensäure und gelöstem Eisen durchgeführt. Beide Stoffe können in Deponiesickerwässern auftreten und einen lösenden Angriff auf Betonbauteile hervorrufen. Die Analysen erfolgten im August 1994, im Mai 1995 und im November 1995. Untersucht wurde das Wasser aus dem Nitrifikationsbecken 2 und dem Zwischenspeicher. Im November 1995 wurde auch das Wasser aus dem Rohsickerwasserspeicher untersucht. Die Konzentrationen von kalklösender Kohlensäure lagen stets unter 17 mg/l. Bei den meisten Analysen war keine kalklösende Kohlensäure nachweisbar. Die Konzentrationen von gelöstem Eisen waren ebenfalls, wie bei den vorliegenden pH-Werten zu erwarten, sehr gering. Sie lagen stets unter 13 mg/l.

Korrosionsreaktionen sind stark temperaturabhängig. Die Abb. 2 und 3 auf der folgenden Seite zeigen die jahreszeitlichen Schwankungen der Temperatur in dem Rohsickerwasserspeicher und in der Nitrifikation 2. Den Diagrammen liegen die wöchentlichen Messungen des Kläranlagenbetreibers im Zeitraum von der 16. Kalenderwoche 1994 bis zur 43. Kalenderwoche 1995 zugrunde.

Ein Vergleich der angegebenen Konzentrationen mit den Grenzwerten der DIN 4030 /4/ zeigt, daß das Rohsickerwasser aufgrund der hohen Ammoniumkonzentrationen als sehr stark betonangreifend anzusehen ist (Grenzwert:  $60 \text{ mg/l NH}_4^+ = 46,6 \text{ mg/l NH}_4^+ \text{ N}$ ). In den Nitrifikationsbecken und den nachgeschalteten Bereichen ist der Ammoniumgehalt im Normalbetrieb jedoch so gering, daß eine betonkorrosive Wirkung nicht zu erwarten ist. Die Extremwerte weiterer Inhaltsstoffe reichen zwar in den Bereich eines schwachen Angriffs (pH Grenzwert: 6,5, kalklösende Kohlensäure Grenzwert: 15 mg/l) bzw. eines starken Angriffs (Sulfat Grenzwert: 600 mg/l) hinein. Diese kurzzeitigen Belastungen sind für die Dauerhaftigkeit von Beton jedoch nicht von entscheidender Bedeutung. Die Durchschnittskonzentrationen dieser Substanzen lassen keine Korrosionsgefahr erkennen. Die weitere und abschließende Bewertung der möglichen Korrosionsgefährdung erfolgt in der Diskussion (Kapitel 8).



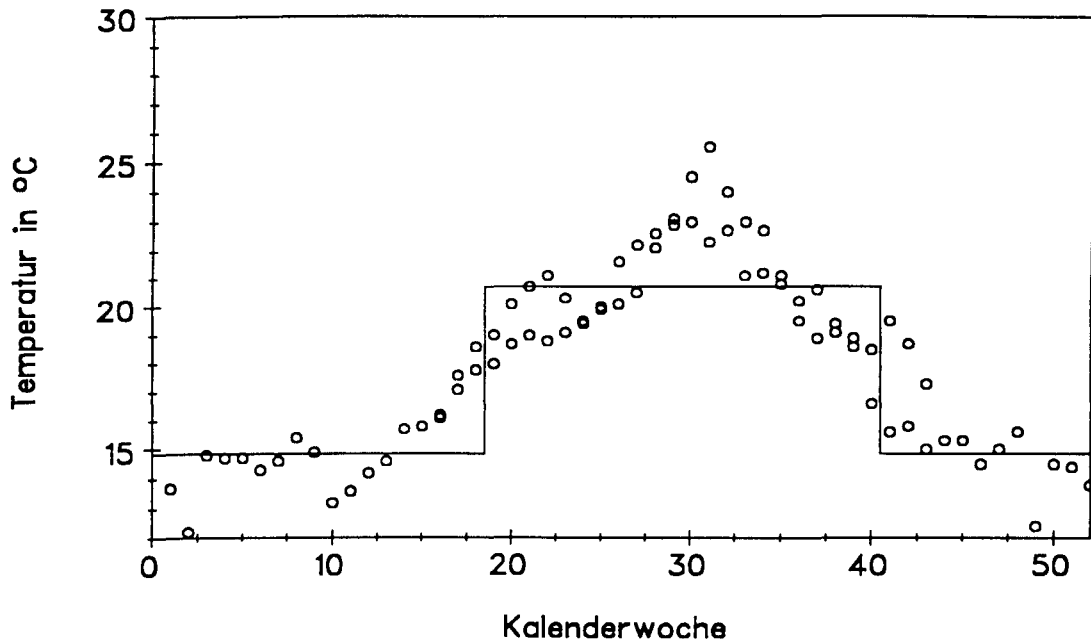


Abb. 2: Temperaturverlauf im Rohsickerwasserspeicher der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig. Die zusätzlich eingetragene Funktion wird in Kapitel 7.2.1 erläutert.

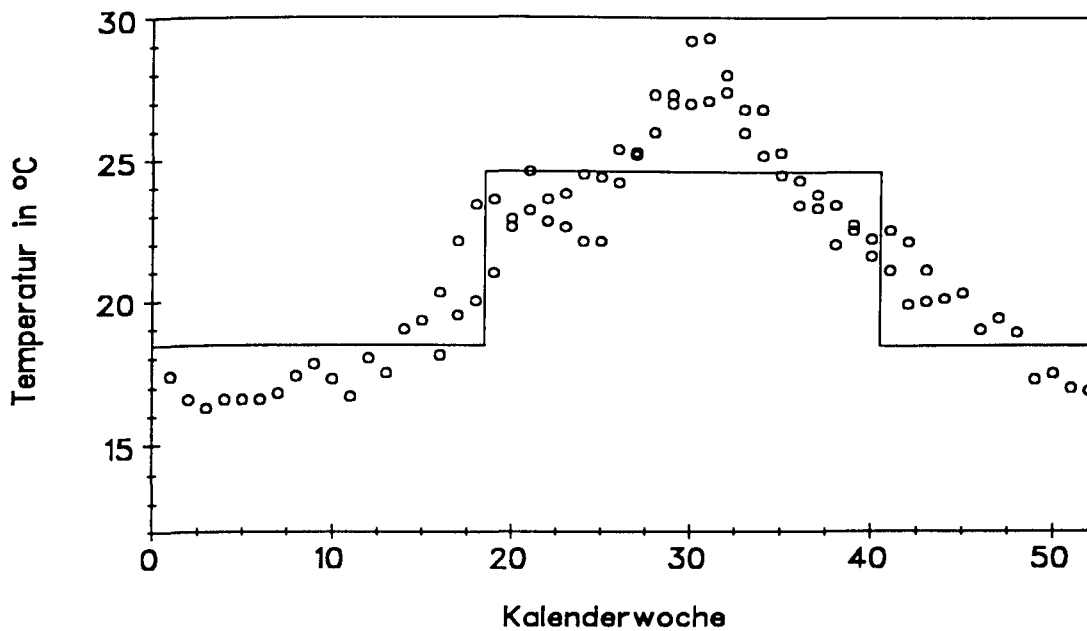


Abb. 3: Temperaturverlauf in der Nitrifikation 2 der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig. Die zusätzlich eingetragene Funktion wird in Kapitel 7.2.1 erläutert.

## 5. KORROSIONSVERSUCHE: PROBENHERSTELLUNG, FRISCH- UND FESTBETONKENNWERTE, BEAUFSCHLAGUNG DER PROBEN UND PRÄPARATION

Die Untersuchungen zur Korrosion von Beton in der Sickerwasserkläranlage wurden an eingelagerten Betonproben durchgeführt. Untersuchungen an den Bauwerken selbst waren aufgrund des Oberflächenschutzes nicht möglich.

### 5.1. Probenherstellung sowie Frisch- und Festbetonkennwerte

Verteilt über zwei Betonagen wurden insgesamt 40 Betonbalken mit den Abmessungen 35x8x8 cm sowie je 3 Betonwürfel (15 cm) hergestellt. In ca. 2 cm Entfernung von den Enden der Balken wurden Schläuche einbetoniert, durch die zur Aufhängung ein Trag- bzw. ein Sicherungsseil hindurchgeführt wurden. Die Proben wurden zur weiteren Sicherung noch mit weitmaschigen Netzen umgeben. Tab. 3 zeigt die Mischungsdaten sowie die Frisch- und Festbetonkennwerte der Proben.

Tab. 3: Mischungsdaten, Frisch- und Festbetonkennwerte der Betonproben.

Zementart	HOZ 35 L HS/NW/NA (CEM III/B 32,5-HS/NW/NA)
Zementgehalt	425 kg/m <sup>3</sup>
Wasserzementwert	0,45
Zuschlag	A/B 16, 0/2a: 35%, 2/8: 30%, 8/16: 35%
Zuschlaggehalt	1757 kg/m <sup>3</sup>
Zusatzmittel	Woermann BV 25 bzw. FM 26 je 1,04 % vom Zementgewicht
Luftporengehalt	1,1 bzw. 1,2 %
Ausbreitmaß	35 bzw. 41 cm
Frischbetonrohichte	2,39 kg/dm <sup>3</sup>
Nachbehandlung und Lagerung der Proben bis zur Einlagerung in die Kläranlage	5 Tage unter Folie, danach Lagerung bis zur Beaufschlagung bei 20 °C / 65 % r.F. 98 bis 106 Tage. Ausnahme: Proben für die Nitrifikation: 191 bis 198 Tage
Würfeldruckfestigkeit (28 Tage, 15 cm Würfel)	49 bzw. 44 N/mm <sup>2</sup>

## 5.2. Beaufschlagung der Proben

Je sechs Betonproben wurden in den Rohsickerwasserspeicher (höchste Ammoniumkonzentration), in die vorgeschaltete Denitrifikation, in den Überlauf eines der beiden Becken zur Nitrifikation (Abbau von Ammonium) und in den Zwischenspeicher eingehängt. Eine Einlagerung in eines der beiden Nachklärbecken war wegen des Schlammräumers nicht möglich. Zu Vergleichszwecken wurden Proben im Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz bei Raumtemperatur in Trinkwasser eingelagert.

Die Proben wurden mittels Ringschrauben an den Brücken der Becken befestigt. Die Seile wurden in den vorhandenen Luken durch die Bedachung geführt. Sie hingen in einer Entfernung von ca. 1 m von den Mittelsäulen der Becken. Im Falle der Nitrifikation wurde von dieser Anordnung abgewichen, da in diesen Becken durch die Belüftung starke Strömungen auftreten. Um ein Anschlagen der Proben an die Beckenwand bzw. an die Mittelsäule auszuschließen, wurden diese Proben in den Überlauf des Nitrifikationsbeckens 2 eingehängt.

Eine Hälfte der Betonproben wurde völlig in die jeweiligen Flüssigkeiten eingetaucht. Die zweite Hälfte wurde in die Wasserwechselzone eingelagert. Aufgrund der stark wechselnden Wasserstände in den beiden Speicherbecken konnten diese Proben auch zeitweise trockenfallen. Die Referenzproben wurden vollständig unter Wasser gelagert.

Nach drei verschiedenen Einlagerungszeiten wurde jeweils eine der tief eingelagerten Proben sowie eine der in die Wasserwechselzone eingelagerten Proben entnommen und untersucht. Tab. 4 zeigt die Beaufschlagungszeiten der einzelnen Probenserien.

Tab. 4: Einlagerungszeiten in Tagen bis zur Entnahme und anschließenden Prüfung der Proben.

	Rohsickerwasserspeicher	vorgeschaltete Denitrifikation	Nitrifikation 2	Zwischenspeicher
1. Meßperiode	217	217	124	217
2. Meßperiode	386	386	293	386
3. Meßperiode	545	545	452	524

## 5.3 Präparation nach Entnahme der Proben aus der Kläranlage

Die zum Teil stark mit Mikroorganismen besiedelten Betonproben wurden zunächst gereinigt. Nach der visuellen Untersuchung der Oberfläche wurden aus den Proben jeweils 3 Würfel mit 8 cm Kantenlänge und eine Scheibe mit den Abmessungen 8x8x1 cm herausgesägt. Die Prüfflä-

chen der Würfel wurden angeschliffen. Die beiden ca. 4 cm langen Endstücke der Balken wurden in der Regel verworfen. Nur einige dieser Teilproben wurden zur Untersuchung des Chlorideintritts verwendet. Die wassergelagerten Referenzproben wurden ebenfalls nach diesem Schema zersägt. Alle Proben wurden nach der Entnahme aus den Becken bei 100 % r.F. gelagert um chemisch-physikalische Veränderungen der Proben durch eine Austrocknung zu vermeiden. Abb. 4 zeigt die Präparation der Proben nach der Entnahme aus den Becken.

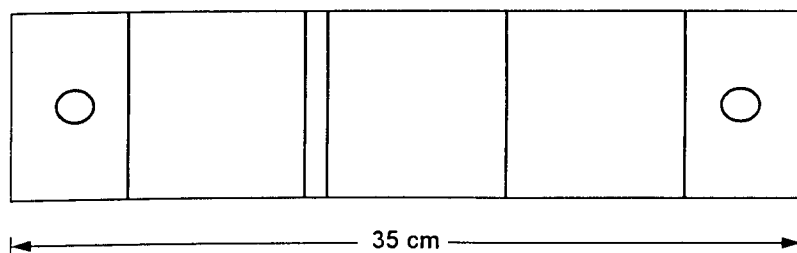


Abb. 4: Präparation der Proben nach dem Ende der Beaufschlagung.

## 6. UNTERSUCHUNGEN AN DEN BEAUFSCHLAGTEN PROBEKÖRPERN

### 6.1. Makroskopisch sichtbare Veränderungen

Trotz des zum Teil sehr hohen Ammoniumgehaltes des Sickerwassers und einer Einlagerungsdauer von bis zu 545 Tagen konnten an den Proben überraschenderweise keinerlei Korrosionserscheinungen beobachtet werden. Lediglich in der Wasserwechselzone der vorgeschalteten Denitrifikation war eine sehr geringe, kaum erkennbare Aufrauung der Betonoberfläche feststellbar.

### 6.2. Würfeldruckfestigkeit

Abb. 5 auf der folgenden Seite zeigt die Würfeldruckfestigkeiten der eingelagerten Proben und der Referenzproben. Man erkennt keinerlei signifikante Unterschiede der Proben untereinander oder zu den wassergelagerten Referenzproben. Insgesamt ist eine geringe Festigkeitssteigerung, vermutlich durch die fortgesetzte Hydratation der Proben, feststellbar. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Würfel mit 8 cm Kantenlänge.

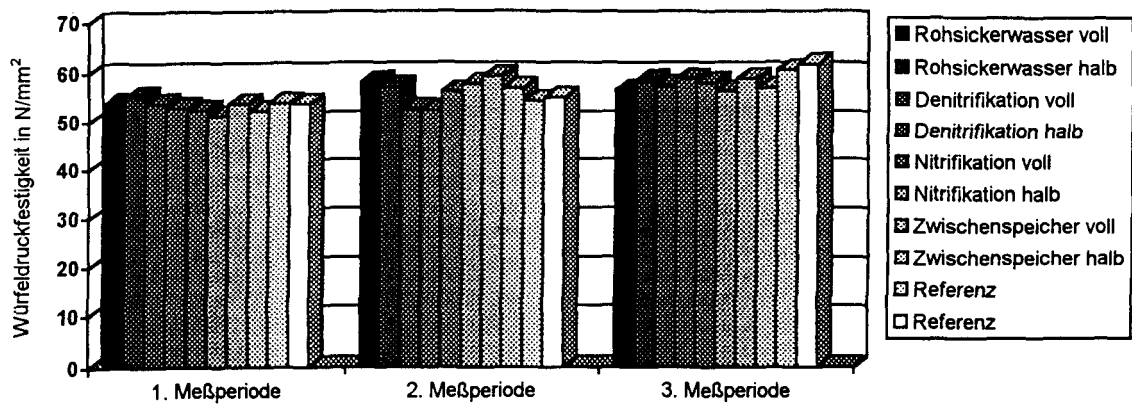


Abb. 5: Würfeldruckfestigkeiten (8 cm Würfel) der eingelagerten Proben und der Referenzproben nach drei verschiedenen Einlagerungszeitpunkten. Der Zusatz „voll“ bedeutet, daß die Proben tief in die Becken eingelagert wurden, „halb“ bedeutet eine Einlagerung in die Wasserwechselzone.

### 6.3. Offene Porosität und Trockenrohddichte

Ein lösender Angriff führt zu einer Vergrößerung der offenen Porosität und einer Abnahme der Trockenrohddichte von Beton. Beide Parameter wurden für die oberflächennahen Zonen der ausgesägten Scheiben (8x8x1 cm) bestimmt. Dazu wurden vom äußeren Rand der Scheiben Streifen von 1 cm Dicke abgesägt und deren Gewicht nach Wassersättigung im Vakuum, das Unterwassergewicht und das Trockengewicht bestimmt. Die offene Porosität  $\varepsilon_w$  wurde dann in Anlehnung an DIN EN 772 (Entwurf) /2/ über folgende Gleichung bestimmt:

$$\varepsilon_w = \frac{\text{Naßgewicht} - \text{Trockengewicht}}{\text{Naßgewicht} - \text{Unterwassergewicht}} \cdot 100 \quad (2)$$

Das Trockengewicht bezieht sich auf eine Trocknung bei 105 °C. Die Trockenrohddichte  $\rho_{tro}$  wurde in Anlehnung an DIN 52102-RE-VA /5/ nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\rho_{tro} = \frac{\text{Trockengewicht}}{\frac{\text{Naßgewicht}}{\rho_w} - \frac{\text{Unterwassergewicht}}{\rho_w}} \quad (3)$$

Abb. 6 auf der folgenden Seite zeigt die offene Porosität im Oberflächenbereich der eingelagerten Proben und der Referenzproben. Man erkennt keinerlei signifikante Unterschiede der Proben un-

tereinander oder zu den wassergelagerten Referenzproben. Die nicht dargestellten Trockenroh-dichten zeigten das gleiche Ergebnis.

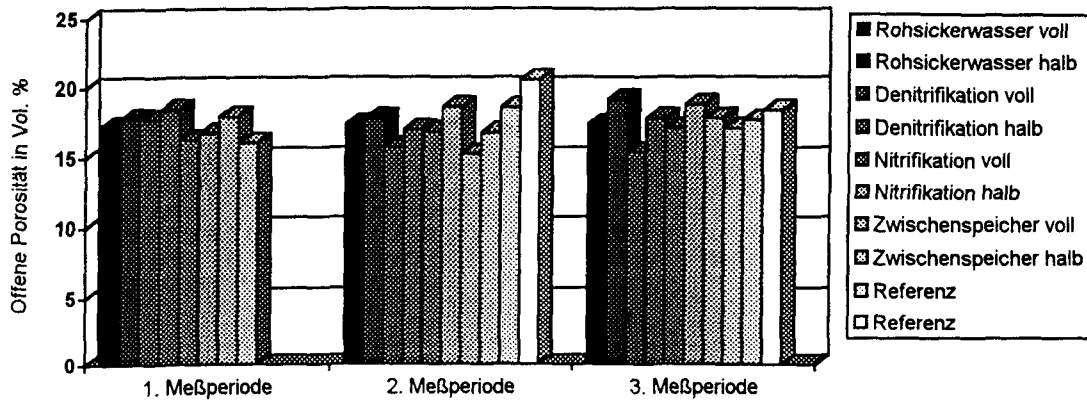


Abb. 6: Offene Porosität der eingelagerten Proben und der Referenzproben, gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme nach drei verschiedenen Einlagerungszeitpunkten. Der Zusatz „voll“ bedeutet, daß die Proben tief in die Becken eingelagert wurden, „halb“ bedeutet eine Einlagerung in die Wasserwechselzone.

#### 6.4. Untersuchung mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie

Die Proben der 2. und 3. Meßreihe wurden mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie (DTA/TG) phasenanalytisch untersucht. Analysiert wurde Material aus dem Oberflächenbereich der Proben (0-1 cm Tiefe) sowie im Falle der Referenzproben auch aus der Mitte der Betonbal-ken. Neben der Carbonatisierung der Proben konnten mit DTA/TG keinerlei signifikante Verän-derungen des Phasenbestandes beobachtet werden. Die Bildung von Friedel'schem Salz war nicht auszuschließen, konnte jedoch nicht sicher nachgewiesen werden. Die Abb. 7-9 zeigen DTA/TG-Analysen von wassergelagerten Referenzproben sowie einer Probe nach 545 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher.

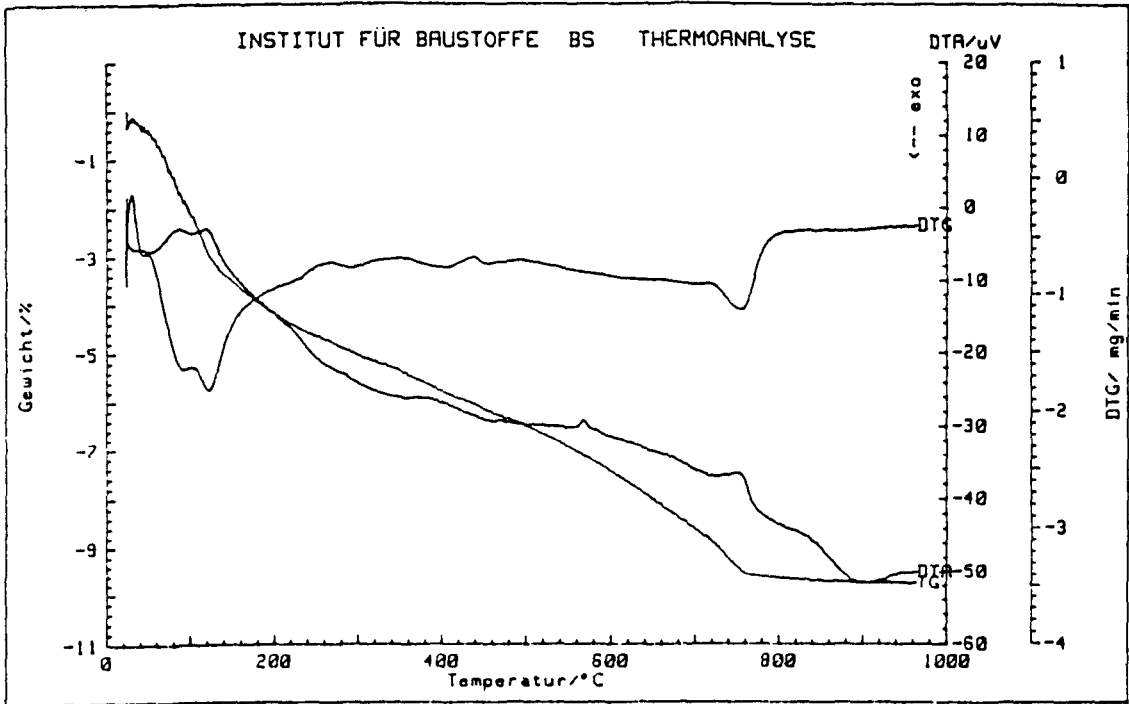


Abb. 7: DTA/TG-Analyse einer Probe nach 545 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher (tiefe Einlagerung, Probe vollständig unter Wasser). Das Material entstammte aus dem oberflächennahen Bereich des Betonbalkens (0-1 cm Tiefe).

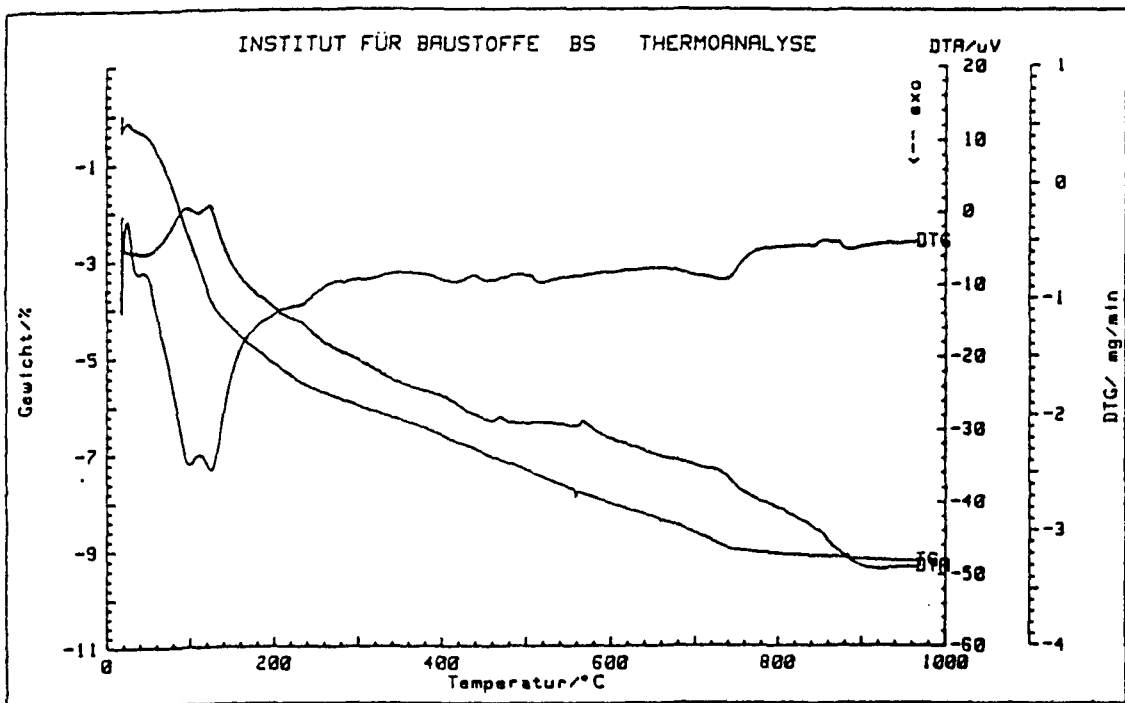


Abb. 8: DTA/TG-Analyse einer wassergelagerten Referenzprobe. Das Material entstammte aus dem oberflächennahen Bereich des Betonbalkens (0-1 cm Tiefe). Das Probenalter entspricht der Probe in Abb. 7.

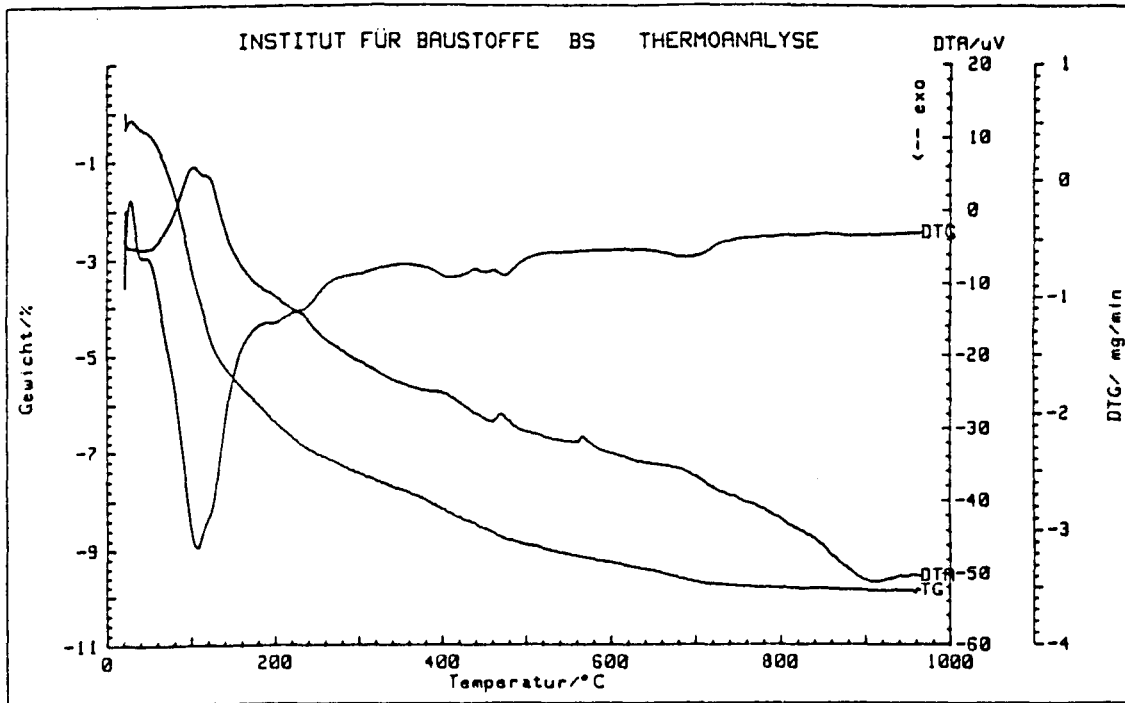


Abb. 9: DTA/TG-Analyse einer wassergelagerten Referenzprobe. Das Material entstammte aus der Mitte des Betonbalkens. Das Probenalter entspricht der Probe in Abb. 7.

### 6.5. Untersuchung der Porenradienverteilung

Ein chemischer Angriff verändert über den Phasenbestand auch die Porosität und die Porenstruktur eines Betons. Werden Phasen weggelöst oder bilden sich Risse, vergrößert sich die Porosität, zumindest in bestimmten Radienbereichen. Ein Treibprozeß kann zu einer teilweisen Auffüllung des Porenraums führen. Alle Proben wurden mit einem Quecksilberdruckporosimeter analysiert. Es wurde wiederum Material aus dem Oberflächenbereich der Proben (0-1 cm Tiefe) sowie im Falle der Referenzproben zusätzlich auch aus der Mitte der Betonbalken untersucht. Die in die Becken der Sickerwasserkläranlage eingelagerten Betonproben zeigten keinerlei signifikante Abweichungen der Porosität  $\epsilon_{HG}$  von den Werten der entsprechenden, wassergelagerten Referenzproben. Abb. 10 auf der folgenden Seite zeigt die ermittelten Porositäten  $\epsilon_{HG}$  der aus dem Oberflächenbereich entnommenen Proben. Man erkennt lediglich eine generelle, leichte Abnahme der mit dem Quecksilberdruckporosimeter meßbaren Porosität, die vermutlich auf die Nachhydratation zurückzuführen ist. Im Falle der offenen Porosität (Abb. 6), die den gesamten Porenradienbereich umfaßt, ist eine solche Abnahme nicht erkennbar.



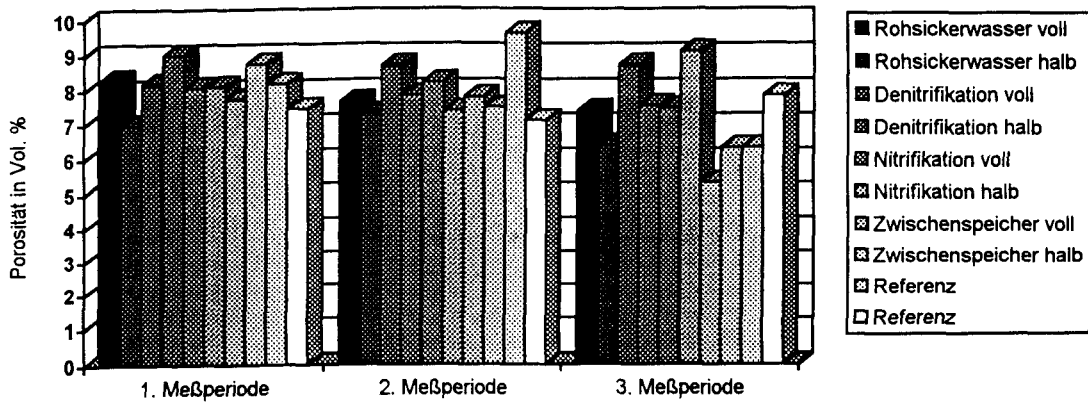


Abb. 10: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessene Porosität  $\epsilon_{HG}$  der eingelagerten Proben und der Referenzproben nach drei verschiedenen Einlagerungszeitpunkten. Der Zusatz „voll“ bedeutet, daß die Proben tief in die Becken eingelagert wurden, „halb“ bedeutet eine Einlagerung in die Wasserwechselzone.

Die Abb. 11 und 12 zeigen die Porenradienverteilung einer Probe nach 386 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher sowie die Porenradienverteilung einer wassergelagerten Referenzprobe. Signifikante und systematische Abweichungen der Porenradienverteilungen der beaufschlagten Proben von denen der wassergelagerten Referenzproben waren nicht zu beobachten.

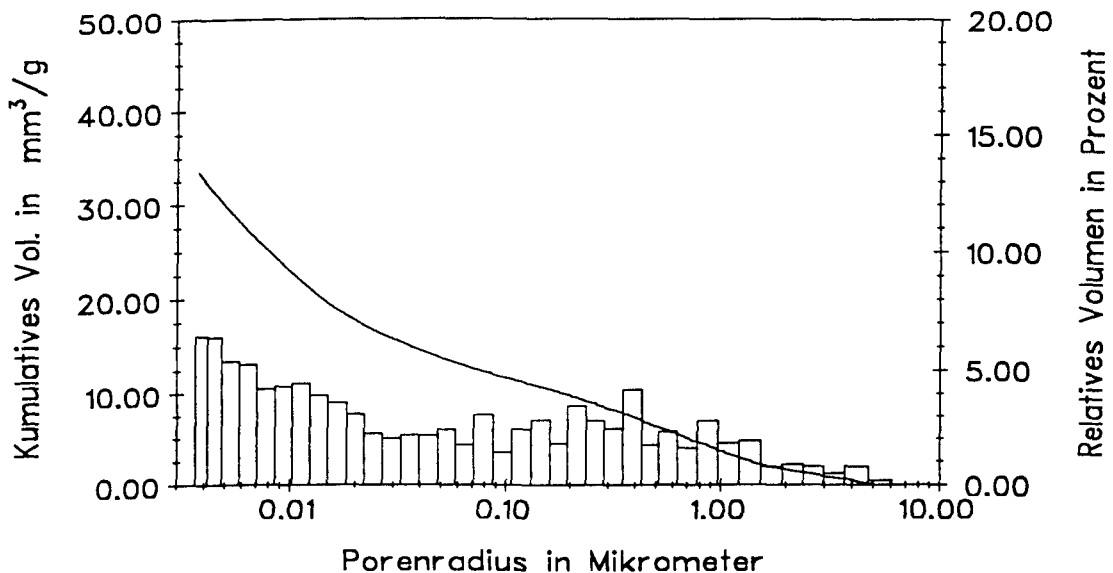


Abb. 11: Porenradienverteilung einer Probe nach 386 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher (tiefe Einlagerung, Probe vollständig unter Wasser). Das Material entstammte aus dem oberflächennahen Bereich des Betonbalkens (0-1 cm Tiefe).

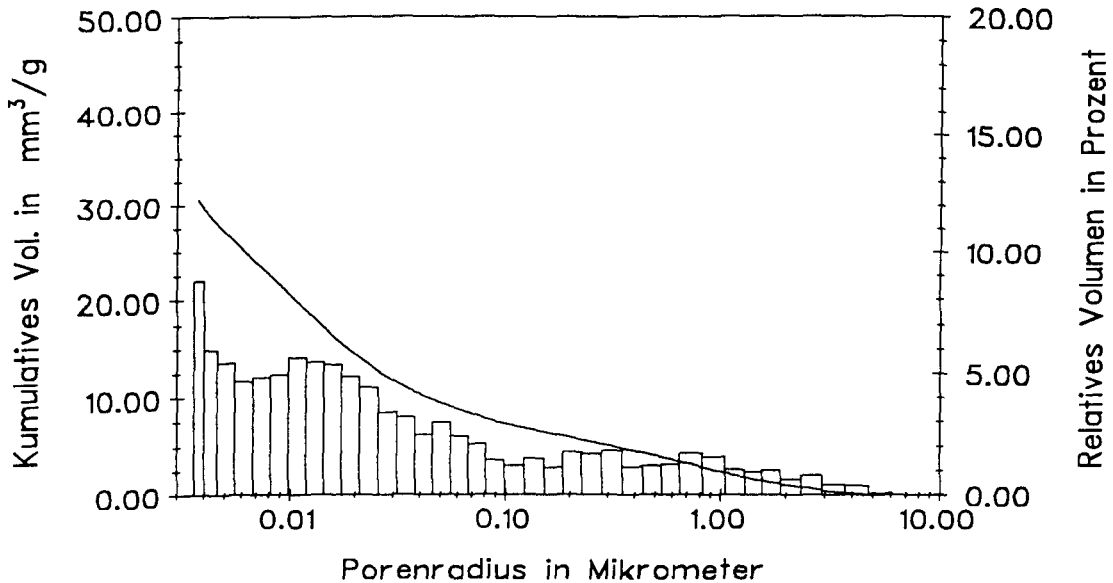


Abb. 12: Porenradienverteilung einer wassergelagerten Referenzprobe. Das Material entstammte aus dem oberflächennahen Bereich des Betonbalkens (0-1 cm Tiefe). Das Probenalter entspricht der Probe in Abb. 11.

#### 6.6. Dicke der nicht-alkalischen Randzone

Eine signifikante Vergrößerung der nicht-alkalischen Randzone der Proben war im Vergleich mit den wassergelagerten Referenzproben nicht feststellbar. Der Phenolphthaleintest ergab bei allen Proben eine durchschnittliche Dicke dieser Zone von 1 mm, mit Spitzen bis zu 5,5 mm. Sie ist im wesentlichen auf eine Carbonatisierung der Proben vor der Einlagerung in die jeweiligen Becken zurückzuführen.

#### 6.7. Chloridkonzentration

Der Chloridgehalt einiger Betonproben wurde nach einer Einlagerungsdauer von 545 Tagen an ausgebohrten Mehlen nach der Methode der Potentiometrischen Titration /6/ bestimmt (Aufschluß mit heißer Salpetersäure, Titration mit Silbernitratlösung). Tab. 5 zeigt die Ergebnisse der Analysen. Sie werden in Kapitel 8 diskutiert.

Tab. 5: Chloridanalysen der Betonproben nach einer Einlagerungsdauer von 545 Tagen. Der Zusatz „voll“ bedeutet, daß die Proben tief in die Becken eingelagert wurden, „halb“ bedeutet eine Einlagerung in die Wasserwechselzone

Probe	Entnahmetiefe in cm	Gew. % Chlorid bezogen auf Beton	Gew. % Chlorid bezogen auf Zement
Rohsickerwasserspeicher voll	0 - 1	0,027	0,15
Rohsickerwasserspeicher voll	1 - 2	0,045	0,24
Rohsickerwasserspeicher halb	0 - 1	0,033	0,18
Rohsickerwasserspeicher halb	1 - 2	0,031	0,17
vorgesch. Denitrifikation voll	0 - 1	0,035	0,19

## 7. ERGEBNISSE ZUSÄTZLICHER FORSCHUNGSARBEITEN (DFG-FORSCHUNGSVORHABEN: "SIMULATION VON BAUSTOFFKORROSION")

Zeitlich parallel zu dem hier beschriebenen Forschungsprojekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft das Schwerpunktprogramm "Korrosion nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe im Bauwesen" durchgeführt. Im Rahmen dieses Schwerpunktprogramms konnte von den Autoren ein Verfahren zur rechnerischen Simulation von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe entwickelt, verifiziert und u.a. auf das Problem der Betonkorrosion in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig-Watenbüttel angewandt werden /16/. Aufgrund der Bedeutung dieses DFG-Forschungsvorhabens für die hier vorliegende Fragestellung sollen die entsprechenden Ergebnisse in kurzer Form wiedergegeben werden.

### 7.1. Rechnerisches Simulationsverfahren

Mit dem Verfahren zur Simulation von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe können Veränderungen des Phasenbestandes, von Transportkoeffizienten, der Materialfestigkeit, von Dehnungen aufgrund von Treibprozessen sowie Abtragungsraten durch lösende Prozesse und weitere Parameter zeit- und ortsabhängig berechnet werden. Der Algorithmus besteht im wesentlichen aus einer quantitativen Berechnung der im Bauteil ablaufenden chemischen Reaktionen, kombiniert mit der Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials. Die Simulation der che-

mischen Reaktionen beruht auf der Berechnung des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes, einschließlich der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung. Innerhalb der Transportberechnung können das kapillare Saugen von Flüssigkeit, der damit verbundene "Huckepacktransport" gelöster Teilchen, die Wasserdampfdiffusion, die Diffusion gelöster Teilchen sowie der damit verbundene Einfluß eines Diffusionspotentials berücksichtigt werden. Die Aktualisierung der Transportkoeffizienten und der Materialfestigkeit während der Simulation beruht auf volumetrischen Modellen. Außerdem enthält der Algorithmus ein Modell zur Berechnung der Dehnungen im Falle eines Sulfatreibens.

Das Verfahren ist nicht reaktionsspezifisch, d.h. es können ohne Veränderungen am Modell sehr verschiedene Korrosionsprozesse berechnet werden. Beispielsweise unterscheidet sich die Simulation eines Sulfatreibens von der Simulation eines Säureangriffs bei gegebenem Bauteil nur in der chemischen Zusammensetzung der angreifenden Lösung sowie deren Flüssigkeitsaufnahme-koeffizient. Damit ist das Verfahren auch zur Simulation der Korrosion durch kompliziert zusammengesetzte Mischlösungen, z.B. Deponiesickerwässer, geeignet.

Mit dem Verfahren wurden Laborversuche zum Sulfatreiben und zum Säureangriff auf einen Zementmörtel, Laborversuche zur Gipskrustenbildung und zum Säureangriff auf einen carbonatgebundenen Sandstein sowie die hier beschriebenen Korrosionsversuche in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Watenbüttel simuliert. Bis auf einige wenige Schwierigkeiten im Detail konnte das Verfahren das Korrosionsverhalten gut simulieren. Eine genaue Beschreibung des Simulationsverfahrens, seiner Verifikation und seiner momentanen Anwendungsgrenzen können aus /21/ entnommen werden. Zur Zeit bestehen die wichtigsten Beschränkungen darin, daß nur eindimensionale Transportprozesse, nur eine einmalige und dann andauernde Befeuchtung des Bauteils und nur langsame Temperaturwechsel berücksichtigt werden können. Diese Bedingungen sind in den Becken der Sickerwasserkläranlage gegeben.

## **7.2. Simulation der Korrosionsversuche mit Betonproben**

Die chemische Zusammensetzung des Wassers in dem Rohsickerwasserspeicher und in der vorgeschalteten Denitrifikation sind ähnlich. Gleiches gilt auch für die chemische Zusammensetzung des Wassers in der Nitrifikation und in dem Zwischenspeicher. Die Simulationsberechnungen wurden deshalb auf den Rohsickerwasserspeicher und die Nitrifikation beschränkt.

### 7.2.1 Ausgangsdaten für die Simulationsberechnungen (Betonproben)

Die chemische Zusammensetzung der angreifenden Lösungen wurden nach den in Tab. 1 angegebenen Durchschnittskonzentrationen festgelegt. Die  $\text{Na}^+$ -Konzentration wurde gegenüber der dort angegebenen Konzentration von 1787 mg/l etwas variiert, um die elektrische Neutralität der Lösungen sicherzustellen. Bei der Simulation des chemischen Angriffs in dem Rohsickerwasserspeicher wurde der Nitratgehalt des Wassers vernachlässigt. Im Falle der Simulation des Werkstoffverhaltens in der Nitrifikation wurde die geringe Restkonzentration von Ammonium vernachlässigt. Während der durchgeführten Simulationsberechnungen wurden die Temperaturschwankungen über zwei Temperaturstufen angenähert, die aus den Abb. 2 und 3 entnommen werden können.

Der Funktion  $\text{FDP} = f(r, F)$  (Feuchtetransportkoeffizient, Diffusion, grad relative Feuchte) und der Sorptionsisotherme wurden Daten von Kießl zugrundegelegt /11/. Für die Festlegung der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen wurde die Angabe von Volkwein /26/ über den möglichen Bereich des Chloriddiffusionskoeffizienten in Beton benutzt. Danach zeigen dichte Betone aus Hochofenzementen Chloriddiffusionskoeffizienten zwischen  $0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Für die Simulationen wurde ein Chloriddiffusionskoeffizient des Betons von  $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  verwendet. Die Diffusionskoeffizienten der anderen in der Porenflüssigkeit vorliegenden gelösten Teilchen wurden nach einem Verfahren festgelegt, das in /21, Kapitel 4.6.4/ beschrieben wird.

Das Volumen der Verdichtungsporen (1,15 Vol.%), der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient ( $0,76 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$ ) und die maximale freie Wasseraufnahme (15,6 Vol.%) wurden experimentell bestimmt. Dem kumulativen Volumen im Quecksilberdruckversuch ( $46,0 \text{ mm}^3/\text{g}$ ), der Trockenrohddichte ( $2,21 \text{ g/cm}^3$ ) und der offenen Porosität gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme (15,8 Vol.%) wurden Daten aus /19/ zugrundegelegt. In diesem Forschungsbericht wurde ein, den hier untersuchten Proben sehr ähnlicher Beton genauer untersucht und beschrieben.

Die Aufteilung der Betonproben in Orteselemente während der Simulationsberechnung ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Aufgrund der vorliegenden Symmetrie wurde eine 4 cm lange Betonprobe simuliert. Die Flüssigkeiten konnten in die Betonproben von allen Seiten eindringen. Die eindimensionale Simulation der Transportprozesse stellt insofern nur eine Näherung dar.

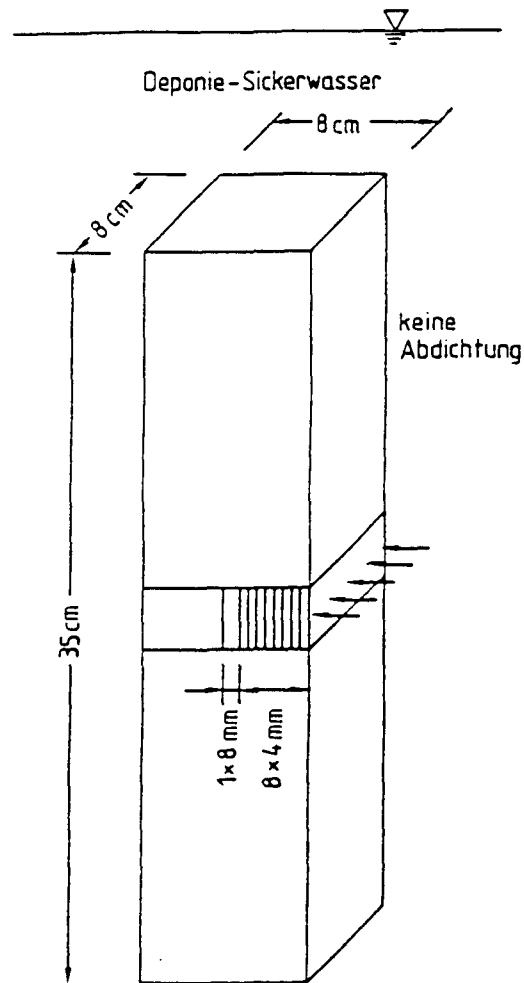


Abb. 13: Einteilung der Betonproben in Ortelemente während der Simulationsberechnungen.

Die Festlegung des Ausgangs-Phasenbestandes beruhte auf den Zement-, Zuschlag- und Wassereinwaagen der Betonherstellung sowie auf der chemischen Zusammensetzung des Hochofenzementes, des Portlandzementklinkers, des Hüttensandes und des Calciumsulfats. Diese Daten konnten freundlicherweise vom Zementwerk übernommen werden. Ausgehend von diesen Daten wurde unter der Annahme einer vollständigen Hydratation des Portlandzementklinkers und eines Hydratationsgrades des Hüttensandes von 0,25 die chemische Zusammensetzung des hydratisierten Bindemittels berechnet. Der angenommene Hydratationsgrad des Hüttensandes stützt sich auf Angaben von Taylor /25/ für Hochofenzemente mit großem Hüttensandanteil. Die unhydratisierten Zementreste und der Zuschlag wurden als inert betrachtet.

Außerdem wurde von einer möglichen Bildung des dem Hydrotalcit verwandten Minerals Meixnerit ausgegangen ( $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{OH})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ ). Da über diese Substanz keine thermodynamischen Daten vorliegen, wurde davon ausgegangen, daß der gesamte Magnesiumgehalt des hydratisierten Zementes in Form dieser Spezies vorliegt. Das Magnesium sowie die entsprechende Aluminiumkonzentration wurden von der berechneten Ausgangskonzentration subtrahiert. Dabei wurde von einem Al/Mg-Verhältnis von 0,38 ausgegangen. Dieser Wert beruht auf experimentellen Daten, die von Taylor /25, S.285/ zitiert werden.

Während der Simulationsberechnungen wurden folgende Spezies berücksichtigt:

C-S-H-Mischphase mit den Endgliedern:  $2\text{CaO SiO}_2 1,17\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO } 2\text{SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{CaO } 3\text{SiO}_2 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 5,5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 10,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO } 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO } 3\text{SiO}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 AFt-Mischphase mit den Endgliedern:  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 3\text{CaSO}_4 32\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 3\text{CaSO}_4 32\text{H}_2\text{O}$   
 AFm-Mischphase mit den Endgliedern:  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{CaSO}_4 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{CaCO}_3 11\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 \text{CaSO}_4 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  (amorph),  $\text{CaO}$ ,  
 $\text{FeOOH}$  (Lepidokrokit),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (amorph),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{AlOOH}$  (Brucit),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (amorph),  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{CaCO}_3$  (Calcit),  $\text{CaCO}_3$  (Aragonit),  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{NH}_4^{+ \ 1)}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  
 $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{- \ 2)}$ ,  
 $\text{CO}_2^0$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ ,  $\text{NH}_3^0 \ 1)$ ,  
 $\text{CO}_2$  (Gas),  $\text{NH}_3$  (Gas)  $1)$ ,  $\text{SO}_3$  (Gas)

<sup>1)</sup> nur im Rohsickerwasserspeicher berücksichtigt

<sup>2)</sup> nur in der Nitrifikation berücksichtigt

### 7.2.2 Ergebnisse der Simulationsberechnungen (Betonproben)

Die Ergebnisse der Simulation der Beton-Korrosionsversuche entsprachen den experimentellen Beobachtungen. Ein lösender Angriff trat nicht auf. Nach einer simulierten Einlagerungsdauer von 524 Tagen in dem Rohsickerwasserspeicher war nur ein sehr geringer Abbau der C-S-H-Phase zu beobachten. Aufgrund der hohen Hydrogencarbonatkonzentration im Sickerwasser wurde das gelöste Calcium nicht aus dem Beton weggeführt sondern in Form von Calcit wiederausgefällt. Im Falle eines lösenden Angriffs ohne mechanische Beanspruchung der Werkstoffoberfläche ist die stark erhöhte Porosität in der korrodierten Randschicht eine wichtige Ursache für das schnelle

Voranschreiten solcher Reaktionen. Aufgrund der hier vorliegenden Ausfällung des gelösten Calciums trat eine Vergrößerung der Porosität und eine damit einhergehende Vergrößerung der verschiedenen Transportkoeffizienten nicht auf. Die Geschwindigkeit des Umwandlungsprozesses war dadurch äußerst gering. Auch die Materialfestigkeit sank durch die ablaufenden Reaktionen nicht ab. Damit blieb die "korrodierte" Randschicht, ähnlich wie bei der Carbonatisierung durch Luft-CO<sub>2</sub>, mechanisch stabil. Die Menge des neugebildeten Calcits war sehr gering. Das Berechnungsergebnis steht deshalb nicht im Widerspruch zu der experimentellen Beobachtung, daß keine signifikante Vergrößerung der Carbonatisierungstiefe beobachtet werden konnte.

Die Simulation der Einlagerung der Betonproben in das Nitrifikationsbecken 2 ergab ebenfalls keinen lösenden Angriff. Der Beton verhält sich hier etwa so, als ob er mit Wasser in Berührung steht.

### **7.3. Korrosionsversuche mit Zementmörtelproben und deren Simulation**

Im Rahmen des von der DFG geförderten Forschungsvorhabens /16/ wurden auch Zementmörtelproben in den Rohsickerwasserspeicher, in den Überlauf des Nitrifikationsbeckens 2 sowie in den Zwischenspeicher eingelagert und diese Korrosionsversuche simuliert. Bei diesem Mörtel handelt es sich um eine sehr genau untersuchte Modellschubstanz, die einem realen Beton in ihrem Phasenbestand und der Struktur sehr nahe kommt. Aufgrund des geringeren Größtkorns und dem Quarzsandzuschlag ließ sich dieser Mörtel aber sehr viel einfacher und genauer chemisch und physikalisch analysieren. Tab. 6 gibt einen Überblick über die Mischungszusammensetzung des Mörtels.

Die Mörtelproben wurden sehr gut nachbehandelt. Für die Korrosionsversuche wurden seitlich abgedichtete Zylinder (transparentes Epoxidharz) mit 10 cm Länge und 3 cm Durchmesser verwendet. Die Proben wurden bis zu 74 Tagen in den Rohsickerwasserspeicher und bis zu 286 Tagen in den Überlauf des Nitrifikationsbeckens 2 bzw. in den Zwischenspeicher eingehängt. Sie wurden völlig in das Sickerwasser eingetaucht. Jeweils eine Serie von 3 Proben wurde nach der Einlagerung in das Wasser des Zwischenspeichers und der Nitrifikation noch weitere 159 Tage oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in den Gasraum der Becken eingehängt.





Im Gegensatz zu dem Beton, dessen materialspezifische Ausgangsdaten für die Simulationsberechnung zum größten Teil aus der Literatur entnommen wurden, wurden die entsprechenden Daten des Zementmörtels experimentell ermittelt. Dies umfaßte die Bestimmung des Ausgangs-Phasenbestandes, die Ermittlung verschiedener mechanischer Kennwerte, der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten, der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Diffusionskoeffizienten, des Feuchtetransportkoeffizienten FDP und der De- bzw. Adsorptionsisotherme als Funktion der relativen Luftfeuchte, der maximalen freien Wasseraufnahme, der offenen Porosität, der Porenradienverteilung und der Trockenroh-dichte. Die Diffusionskoeffizienten anderer gelöster Teilchen wurden aus den gemessenen  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Diffusionskoeffizienten abgeleitet (s. /21/, Kapitel 4.6.4/). Die entsprechenden Daten sowie weitere Informationen zur Probenpräparation, Vorlagerung und Analyse der beaufschlagten Proben können aus /21/ entnommen werden.

Während dieser Simulationsberechnungen wurden folgende Spezies berücksichtigt:

$\text{C}_3\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$

C-S-H-Mischphase mit den Endgliedern:  $2\text{CaO SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO } 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,

$4\text{CaO } 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ,

$5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO } 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO } 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,

AFt-Mischphase mit den Endgliedern:  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

AFm-Mischphase mit den Endgliedern:  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ,

$3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  (amorph),

$\text{FeOOH}$  (Lepidokrokit),  $\text{Fe(OH)}_3$  (amorph),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

$\text{AlOOH}$  (Brucit),  $\text{Al(OH)}_3$  (amorph),  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{CaCO}_3$  (Calcit),  $\text{CaCO}_3$  (Aragonit),  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  <sup>1)</sup>,  $\text{Mg}^{2+}$ ,

$\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$ ,  $\text{Fe(OH)}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  <sup>2)</sup>,

$\text{CO}_2^0$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ ,  $\text{NH}_3^0$  <sup>1)</sup>,

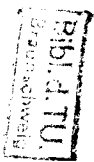
$\text{CO}_2$  (Gas),  $\text{NH}_3$  (Gas) <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> nur im Rohsickerwasserspeicher berücksichtigt

<sup>2)</sup> nur in der Nitrifikation berücksichtigt

### 7.3.2 Ergebnisse der Korrosionsversuche und Simulationsberechnungen (Zementmörtelproben)

Die Mörtelproben zeigten nach der Beaufschlagung keinerlei meßbare Abtragungsraten, Festigkeitsverluste oder andere Anzeichen für einen lösenden Angriff. Angaben zur Probenpräparation,



zu den angewandten Untersuchungsmethoden und weitere Ergebnisse können aus /21/ entnommen werden. Die Simulation der Versuche ergab das gleiche Ergebnis. Auch in diesem Fall wurde das durch die Einwirkung des Ammoniums herausgelöste Calcium durch die hohe Hydrogencarbonatkonzentration des Sickerwassers wieder in Form von Calcit ausgefällt. Dadurch wurde ein lösender Angriff unterbunden.

Eine Simulation unter den Bedingungen des Rohsickerwasserspeichers (hohe Ammoniumkonzentration) jedoch ohne gelöstes Hydrogencarbonat ergab für den Zementmörtel einen merklichen lösenden Angriff. Diese Vergleichsberechnung zeigt, daß die Hemmung des lösenden Angriffs auf das gelöste Hydrogencarbonat zurückzuführen ist.

Alle in die Nitrifikation und in den Zwischenspeicher eingelagerten Mörtelproben zeigten über den Zuschlagkörnern Aufwölbungen der seitlichen Abdichtung. Diese Aufwölbungen, die auf eine Gasentwicklung hindeuten, konnten über die gesamte Länge der Proben beobachtet werden. Sie traten bei den in dem Rohsickerwasserspeicher eingelagerten Proben nicht auf. Die Gasentwicklung ist deshalb vermutlich nicht auf die Entstehung von  $\text{NH}_3$  durch die Reaktion des Ammoniums zurückzuführen, sondern eventuell auf eine biologische Aktivität.

## **8. DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN FÜR DIE BAUAUSFÜHRUNG**

Das Rohsickerwasser der Deponie Braunschweig-Watenbüttel ist aufgrund seines hohen Ammoniumgehaltes als sehr stark betonangreifend nach DIN 4030 /4/ einzustufen. Aufgrund der guten Ammonium-Abbauleistung der Deponie-Sickerwasserkläranlage liegen in den Nitrifikationsbecken und den nachgeschalteten Bereichen jedoch im Regelfall keinerlei betontechnologisch relevanten Ammoniumkonzentrationen mehr vor. Im Fall einer Betriebsstörung der Anlage sind erhöhte Ammoniumkonzentrationen in diesen Becken nicht auszuschließen. Eine solche denkbare Störung wäre jedoch zeitlich eng begrenzt. Die in Kap. 1 beschriebenen Forschungsarbeiten zur Korrosion durch hochkonzentrierte Ammoniumlösungen zeigen, daß bei Verwendung eines Betons, der den Anforderungen eines starken chemischen Angriffs nach DIN 4030 entspricht, eine relevante Schädigung durch solche kurzzeitigen Ereignisse sicher ausgeschlossen werden kann /18,19,20,22/. In Deponie-Sickerwasserkläranlagen, die im Hinblick auf die Zusammensetzung der Wässer und der Ammoniumabbauleistung dem hier untersuchten Beispiel ähnlich sind, kann deshalb auf einen Oberflächenschutz in der Nitrifikation und den nachgeschalteten Bereichen verzichtet werden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden Betonproben aus einem Hochofenzement mit einem Wasserzementwert von 0,45 in verschiedene Becken der Kläranlage eingelagert. Diese Proben zeigten nach einer gesamten Beaufschlagungsdauer von bis zu 545 Tagen keine Korrosionsercheinungen. Diese Aussage ist auch für die in den Rohsickerwasserspeicher bzw. in die vorge-

geschaltete Denitrifikation eingelagerten Proben gültig, obwohl in diesen Becken Ammoniumkonzentrationen vorliegen, die den Grenzwert der DIN 4030 /4/ für einen sehr starken chemischen Angriff weit überschreiten. Untersucht wurde das makroskopische Erscheinungsbild der Proben, die Würfeldruckfestigkeit, die Dicke der nicht-alkalischen Randzone sowie die offene Porosität, die Trockenrohddichte, Veränderungen des Phasenbestandes (DTA/TG) und die Porenradienverteilung in den oberflächennahen Betonschichten. Im Rahmen eines DFG-Forschungsvorhabens wurden auch Proben eines Zementmörtels in verschiedene Becken der Kläranlage eingelagert. Diese Proben wurden mit einem Wasserzementwert von 0,6 hergestellt und sind damit sehr viel poröser und weniger korrosionsstabil als die Betonproben. Wie diese zeigten auch die Zementmörtelproben keinerlei Anzeichen eines lösenden Angriffs, auch nicht bei Einlagerung in den Rohsickerwasserspeicher.

Nach Berechnungen mit Hilfe eines Simulationsverfahrens ist die Hemmung des lösenden Angriffs auf den Hydrogencarbonatgehalt des Sickerwassers zurückzuführen. Das Hydrogencarbonat bewirkt eine Ausfällung des gelösten Calciums in Form von Calciumcarbonat. Ein Abfall der Festigkeit tritt dabei nicht auf. Da die Porosität nicht vergrößert wird und auch keine Rißbildung auftritt, entstehen keine zusätzlichen Transportwege für das gelöste Ammonium in den Beton. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bleibt dadurch sehr gering. Eine signifikante Vergrößerung der carbonatisierten Randzone der beaufschlagten Proben gegenüber wassergelagerten Referenzproben konnte in den experimentellen Versuchen nicht beobachtet werden.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei dem derzeitigen hohen Hydrogencarbonatgehalt des Sickerwassers kein lösender Angriff stattfindet. Ein solch großer Hydrogencarbonatgehalt in Deponie-Sickerwässern ist jedoch nicht typisch /7,15/. Im Falle der Deponie Braunschweig-Watenbüttel entstammt er zum großen Teil aus eingelagertem Bauschutt (Putz, Mauerwerk usw.). Da dieser heute getrennt deponiert wird, ist in Zukunft mit niedrigeren Konzentrationen an Hydrogencarbonat zu rechnen. Ein großer Hydrogencarbonatgehalt im Sickerwasser der Deponie Braunschweig-Watenbüttel und ähnlicher Deponien kann deshalb langfristig nicht garantiert werden. In den Becken, in denen mit einer Ammoniumkonzentration zu rechnen ist, die über dem Grenzwert des sehr starken chemischen Angriffs nach DIN 4030 /4/ liegt, sollte deshalb auf einen Oberflächenschutz des Betons nicht verzichtet werden (Rohsickerwasserspeicher, vorgeschaltete Denitrifikation).

In Becken ohne Oberflächenschutz ist der Beton dem chloridhaltigen Sickerwasser ausgesetzt. Die Passivierung von Betonstahl kann durch eindringendes Chlorid zerstört werden. Im Zwischenspeicher der Anlage wurde im untersuchten Zeitraum eine durchschnittliche Chloridkonzentration von 1779 mg/l bei Maximalwerten von 2720 mg/l gemessen. Da die Chloridkonzentration durch den Klärprozeß nicht vermindert wird, ist in allen Becken der Anlage von diesen Konzentrationen auszugehen. Dazu treten noch geringe Konzentrationen weiterer Substanzen, die im Hinblick auf den Stahl korrosionsfördernd wirken können, z.B. von Nitrat. Im Randbereich der

untersuchten Betonproben konnten nach einer Einlagerungsdauer von 545 Tagen Chloridkonzentrationen von 0,15 bis 0,25 Gew. % (bezogen auf den Zement) analysiert werden. Diese Chloridkonzentrationen sind im Hinblick auf die Korrosion des Bewehrungsstahl als ungefährlich einzustufen.

Aufgrund des leichtlöslichen Charakters der meisten Chloride können in Deponiesickerwässern u.U. jedoch auch weit größere Chloridkonzentrationen auftreten, wenn entsprechende Quellen im Deponiekörper vorhanden sind. In /7/ und /15/ werden Chloridkonzentrationen in Deponiesickerwässern bis zu 36,1 g/l genannt, in Sickerwässern aus „Altdeponien“ wurden bis zu 126,3 g/l beobachtet. Als Vergleichswert kann die Chloridkonzentration von Meerwasser dienen, sie liegt bei ca. 20 g/l. Chloridkorrosion im Meerwasser tritt bei ausreichender Betondeckung und qualitativ hochwertigem Beton nicht auf.

Im Hinblick auf die Betonzusammensetzung und die Betondeckung wird empfohlen, die Anforderungen der DIN V ENV 206 /1/ für die Umweltklasse 3 (feuchte Umgebung mit Frost und Taumittleinwirkung) zu berücksichtigen. Diese Anforderungen schließen die Anforderungen der Umweltklasse 5b (mäßig chemisch angreifende Umgebung) ein. Dadurch ist zum einen ein ausreichender Schutz der Bewehrung, zum anderen ein ausreichender Schutz vor chemischem Angriff bei Störungen der Anlage gegeben. Aufgrund des hohen Widerstandes gegen das Eindringen von Chlorid sollte einem Hochofenzement mit großem Hüttensandanteil den Vorzug gegeben werden, wie er auch bei den durchgeführten Versuchen verwendet wurde. Im Falle der nicht geschützten Innenwände der Betonbauteile sollte ein Nennmaß der Betondeckung von 5 cm vorgesehen werden.

Verschiedene Becken der Kläranlage sind am Beckenrand mit Einleitungen für saure Medien versehen (Einstellung des pH-Wertes). Bei Becken ohne Oberflächenschutz sollten diese Einleitungen in möglichst großer Entfernung von den Betonbauteilen angebracht werden, um örtlich niedrige pH-Werte in der Nähe der Betonbauteile zu vermeiden.

Abschließend sei noch auf einige Aspekte des neu entwickelten rechnerischen Simulationsverfahrens hingewiesen. Die betonkorrosiven Prozesse in einer Deponie-Sickerwasserkläranlage werden vor allem von der chemischen Zusammensetzung der Wässer in den einzelnen Becken, den Temperaturbedingungen, dem Phasenbestand des Betons und seiner Transportparameter (Dichtigkeit) bestimmt. Mit dem Simulationsverfahren steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem der Einfluß dieser Parameter auf das Korrosionsverhalten von Beton zeit- und ortsabhängig untersucht werden kann. Im Vergleich mit experimentellen Untersuchungen haben entsprechende Berechnungen den Vorteil, daß sie vergleichsweise schnell sind. Damit sind Parameterstudien möglich, in denen z.B. der Einfluß einer zeitabhängige Veränderung der Sickerwasserzusammensetzung relativ einfach untersucht werden kann.

## 9. LITERATUR

- /1/ DIN V ENV 206: Beton Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung und Gütenachweis. Beuth Verlag, Berlin, 1990
- /2/ Entwurf DIN EN 772: Prüfverfahren für Mauersteine. Teil 21: Bestimmung der offenen Porosität und der Gesamtporosität von Mauersteinen aus Naturstein. Beuth Verlag, Berlin, 1993
- /3/ DIN 1045: Beton und Stahlbeton. Beuth Verlag, Berlin, 1988
- /4/ DIN 4030: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Beuth Verlag, Berlin, 1991
- /5/ DIN 52102: Bestimmung der Dichte, Trockenrohdichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität. Beuth Verlag, Berlin, 1988
- /6/ Arbeitskreis „Prüfverfahren Chlorideindringtiefe“ des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton. Leiter: R. Springenschmidt: Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton. Heft 401 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, S. 7-43, 1989
- /7/ ATV Arbeitsgruppe 7.2.26 "Sickerwässer aus Industrie- und Sonderabfalldeponien". Arbeitsbericht: Die Zusammensetzung von Deponiesickerwässern. Korrospondenz Abwasser, Bd.35, H.1, S.82-87 (1988)
- /8/ Biczók, I.: Betonkorrosion - Betonschutz. Bauverlag, Wiesbaden, 1968
- /9/ Bijen, J.M.J.M.: Maintenance and repair of concrete structures. Heron, Bd.34, 1989
- /10/ Comité Euro-International du Béton (CEB): Durable concrete structures. Design Guide. Thomas Telford, London, 1992
- /11/ Kießl, K.: Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen. Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung. Dissertation, Universität Essen (Gesamthochschule), 1983
- /12/ Knoblauch, H.; Schneider, U.: Bauchemie. Werner Verlag, Düsseldorf, 4. Auflage, 1995
- /13/ Knöfel, D.: Betonkorrosion - eine Übersicht. Bautenschutz und Bausanierung, Nr.2, S.50-52 und Nr.3, S.68-72, 1978
- /14/ Knöfel, D.: Stichwort Baustoffkorrosion. Bauverlag, Wiesbaden, 1982
- /15/ Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA). Sickerwasser aus Hausmüll- und Schlacken-deponien. Müll Handbuch 4725, Lfg. 3/85, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- /16/ Rostásy, F.S.; Schmidt-Döhl, F.: Rechnerische Simulation von Baustoffkorrosion bei Berücksichtigung der Phasengleichgewichte. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Schriftenreihe des Institutes für Massivbau und Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe (TH), im Druck, 1996

- /17/ Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Aufl., 1992
- /18/ Schmidt, F.: Dauerhafter Beton für Deponiebauwerke. Entwicklung und Erprobung verschiedener Rezepturen. In: Budelmann, H. (Hrsg.): Technologie und Anwendung der Baustoffe. Festschrift zum 60. Geburtstag von F.S. Rostásy. Ernst & Sohn, Berlin, S.135-142, 1992
- /19/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.; Budelmann, H.: Entwicklung und Erprobung von Rezepturen für extrem dichten und dauerhaften Beton für Bauwerke für den Gewässerschutz. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1992
- /20/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.; Budelmann, H.: Zeitrafferversuche an Beton in Deponiesickerwasser und Lebensdauerprognose für Betonbauteile in der Sonderabfalldeponie Hoheneggelsen. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1993
- /21/ Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe. Dissertation TU Braunschweig (eingereicht), 1996
- /22/ Schmidt-Döhl, F.; Budelmann, H.: Beton für Deponiebauwerke, Rezepturen und Lebensdauerprognose. In: Forschungsarbeiten 1990-1994, Heft 109 der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, ISBN 3-89288-088-3, S.91-94, 1994
- /23/ Schneider, U.; Nägele, E.: Bauchemische Aspekte der Korrosion mineralischer Baustoffe. TIZ-Fachberichte, Bd.111, S.88-94, 1987
- /24/ Skalny, J.P.; Mindess, S. (ed.): Materials science of concrete, Vol.I-III. American Ceramic Society, Westerville, 1989-1992
- /25/ Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. Academic Press, London, 1990
- /26/ Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Dissertation, Technische Universität München, 1991